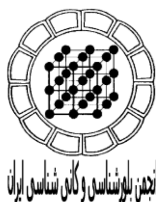
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی و دوم، شمارهٔ اول، بهار ۱۴۰۳، از صفحهٔ ۱۶۱ تا ۱۷۰



بررسی ویژگی‌های فیزیکی نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب خالص و آلاییده شده با باریم، سنتز شده به روش سل-ژل احتراقی

غلامحسین خرّمی*[1]، بی بی ملیحه موسوی[1]، محمد علی نژاد مفرد[2]

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

۲- گروه ریاضی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بجنورد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۵/۱۸، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۷/۱۲)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب خالص و آلاییده شده با باریم به روش سل-ژل احتراقی سنتز شده و ویژگی‌های ساختاری، نوری و الکتریکی آنها بررسی گردید. نتایج بررسی‌های ساختاری نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار بلوری چارگوشی با اندازه بلورک‌های حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر هستند. برای محاسبه ثابت‌های شبکه و میانگین اندازه نانو بلورک‌ها به ترتیب از روش‌های کوهن و نمودار اندازه-کرنش استفاده شد. از میکروسکوپ‌های الکترونی عبوری و روبشی برای تعیین اندازه و ریختار نانوذرات استفاده گردید که بر این اساس اندازه دانه‌ها حدود ۲ الی ۳ میکرومتر است. ویژگی‌های نوری نمونه‌ها بر پایه روابط کرامرز-کرونیک و بیناب‌های تبدیل فوریه فروسرخ تعیین شد. گاف نوری نمونه‌ها براساس رابطه کوبلکا-مونک حدود ۳٫۵ الکترون ولت برآورد شد. ثابت دی-الکتریک نمونه‌های خالص و آلاییده به ترتیب ۱۰۵۰ و ۵۷۰ در بسامد ۱۰۰ هرتز بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: *تیتانات زیرکونات سرب؛ نانوذرات؛ سل-ژل احتراقی؛ روش کوهن؛ روابط کرامرز-کرونیک.*

مقدمه

در دهه‌های گذشته، مواد پیزوالکتریک به دلیل دارا بودن ویژگی‌های قابل توجه در شاخه‌های گوناگون صنعت چون پزشکی، نظامی و الکترونیک به طور گسترده به کار رفته‌اند[۱]. در این بین، خانواده تیتانات زیرکونات سرب (PZT) به دلیل داشتن ضریب جفت شدگی الکترومکانیکی بالا و هم‌چنین ثابت پیزوالکتریک بالا بسیار مورد توجه است [۲]. به دلیل نگرانی دانشمندان از آثار مخرب سرب بر محیط زیست، در سال ۲۰۰۳ اتحادیه اروپا تیتانات زیرکونات سرب را از مواد خطرناکی که باید با مواد سازگار با محیط زیست جایگزین شوند، معرفی کرد [۳-۵]. اگر چه جامعه علمی به این دلیل در پی مواد پیزوالکتریک بدون سرب با ویژگی‌های قابل مقایسه با PZT بوده است، پژوهش‌های اخیر ابن محمد و همکارانش پیرامون آثار زیست محیطی مواد پیزوالکتریک نشان داد که PZT نسبت به برخی از جایگزین‌های بدون سرب فعلی چون سدیم پتاسیم نیوبایت و سدیم بیسموت تیتانات از نظر زیست محیطی بی خطرتر است [۶]. روش معمول برای تهیه پودر PZT، روش حالت جامد است که در آن از اکسیدهای تیتانیوم، زیرکونیوم و سرب استفاده می‌شود. این روش مشکل‌هایی چون دمای تکلیس بالا، تغییرات فاز زیاد طی مخلوط کردن اکسیدها و عدم تناسب عنصری دارد [۱]. برای رفع این مشکل‌ها باید دمای گرمادهی تا حد امکان، پایین آورده شود تا سرب از ترکیب فرار نکرده و کیفیت فراورده پایانی بهبود یابد. با روش‌های شیمیایی چون سل-ژل و همرسوبی می‌توان افزون بر پایین‌تر آوردن دمای تکلیس، اندازه ذرات را نیز کاهش داد که منجر به چگالش بهتر سرامیک‌های نهایی می‌شود [۷]. به دلیل پرکاربرد بودن PZT در صنعت، پژوهش‌های بسیاری برای بالا بردن عملکرد سرامیک‌های تیتانات زیرکونات سرب انجام شده است. پژوهشگران نشان دادند که با جایگزینی جزئی کاتیون-های مختلف در ساختار بلوری PZT، می‌توان ضرایب

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۶۴۵۵۷۱۹، پست الکترونیکی: khorrami1983@gmail.com

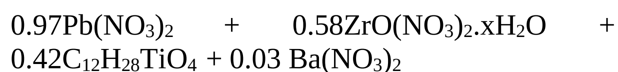
[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.161]

پیزوالکتریکی آن را بهبود بخشید. از جمله عناصری که در این راستا بررسی شده است می‌توان به Mn، Mg، Sr، Zn، Nd و Ba اشاره کرد [۶-۱۰]. تیتانات زیرکونات سرب همچنین یک ماده ممکن برای دستگاه‌های الکترونیکی نوری است که از جمله کاربردهای آن می‌توان به محدودکننده‌های نوری، نوربندها و آشکارسازهای متمرکزکننده خودکار اشاره کرد [۱۱]. یک مزیت مهم مواد بر پایه PZT تولید ارزان و راحت آنها به عنوان قطعه‌های نورتاب برای استفاده در نمایشگرهاست [۱۲]. از این رو، برای تطبیق ویژگی‌های نورتابی با نیازهای مختلف، تیتانات زیرکونات سرب به عنوان شبکه میزبان انتخاب شده و با یون‌های مختلف آلاییده می‌شود. برخلاف پژوهش‌های بسیار پیرامون ویژگی‌های پیزوالکتریکی تیتانات زیرکونات سرب خالص و آلاییده، توجه کمی به ویژگی‌های نوری این مواد شده است.

از آنجا که گزارشی پیرامون اثر باریم بر ویژگی‌های نوری نانوپودر تیتانات زیرکونات سرب نیافتیم، در این پژوهش برای نخستین بار، اثر باریم بر ویژگی‌های ساختاری، نوری و الکتریکی نانوپودر تیتانات زیرکونات سرب با فرمول شیمیایی $(Pb_{0.97}Ba_{0.03})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ بررسی شد.

روش تجربی

در این پژوهش، نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب خالص و آلاییده با باریم ($Pb_{(1-x)}Ba_xZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$، با x=0, 0.03) به روش سل-ژل احتراقی سنتز شدند. از نیترات سرب $Pb(NO_3)_2$، اکسی نیترات زیرکونیوم $ZrO(NO_3)_2.xH_2O$، ایزوپروپوکسید تیتانیوم $C_{12}H_{28}TiO_4$ و نیترات باریم $Ba(NO_3)_2$ به عنوان پیش‌ماده و همچنین از اسیدهای سیتریک و نیتریک نیز به ترتیب به عنوان عامل پلیمرساز و پایدارکننده استفاده گردید. همه پیش‌ماده‌ها با درجه خلوص ۹۸ درصد از شرکت سیگما-آلدریچ تهیه شدند. نمونه‌ها بر پایه واکنش کلی زیر تشکیل شدند:



$$0.97Pb(NO_3)_2 + 0.58ZrO(NO_3)_2.xH_2O + 0.42C_{12}H_{28}TiO_4 + 0.03\,Ba(NO_3)_2$$

برای تهیه محلول‌های کاتیون‌ها، مقدار مناسب از هریک از پیش‌ماده‌ها بر اساس رابطه بالا توزین و به طور جداگانه حل شد. محلول لازم برای تهیه نیز از مخلوط اسید سیتریک و اسید نیتریک تهیه شد؛ نسبت اسیدها از رابطه زیر تعیین گردید:

$$\frac{\text{اسید سیتریک}}{\text{اسید نیتریک}} = ۱٫۳ \quad \text{و} \quad \frac{\text{اسید سیتریک}}{\text{کاتیون ها ی قلزی}} = ۲٫۵ \qquad (۲)$$

محلول‌های کاتیون‌ها به آرامی به محلول پایه افزوده و پس از رساندن pH محلول به ۷ با آمونیوم، برای یکنواختی محلول به مدت ۲ ساعت تقطیر شد. سل به دست آمده با گرمادهی در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به ژل تبدیل شده و سپس فرآیند سوختن ژل در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد انجام شد. پودر سیاه رنگ به دست آمده از احتراق، پس از آسیاب کردن، در کوره الکتریکی ۵۰۰ درجه سانتیگراد با آهنگ ۴ درجه بر دقیقه به مدت ۴ ساعت تکلیس شد تا نانوذرات مورد نظر شکل گیرند. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های سرامیکی، نانوپودرهای سنتز شده با پرس هیدرولیکی در فشار ۲۵۰ مگاپاسکال به شکل قرص‌های استوانه‌ای به قطر ۱۱ میلی متر درآمدند. سپس آنها به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد تفجوشی شدند.

رفتار گرمایی و فرآیند تشکیل ساختار پروسکایت با گرما وزن سنجی (TGA) بررسی گردید. برای تعیین ساختار بلوری از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل-ADVANCE BRUKER D8 استفاده شد. ریختار نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Leo 912AB و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Leo 1450VP بررسی شد. به منظور مشخصه یابی نوری، از دستگاه‌های بیناب سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) و نورسنج فرابنفش- مرئی (UV-Vis) مدل Shimadzo-1800 استفاده گردید.

بحث و بررسی

برای بررسی فرآیند تکلیس و انتخاب دمای مناسب آن، از روش گرما وزن سنجی (TGA) استفاده شد. نمودار TGA خاکستر به دست آمده از احتراق در شکل ۱ آورده شده است که نمودار کاهش جرم و آهنگ کاهش جرم را بر حسب دما در گستره‌ی دمای اتاق تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. چنان طورکه دیده می‌شود ،سه ناحیه کاهش جرم مجزا در گستره-های دمای اتاق تا ۲۸۰ درجه سانتیگراد، ۲۸۰ تا ۴۱۰ سانتیگراد و ۴۱۰ تا ۴۸۰ سانتیگراد وجود دارد که به ترتیب مربوط به تبخیر حلال‌ها، تجزیه مواد آلی و شکل‌گیری ساختار پروسکایت هستند. پس از دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد تغییرات محسوسی در کاهش وزن مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده تشکیل کامل ساختار پروسکایت است. برای بررسی بیشتر بر

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.161]

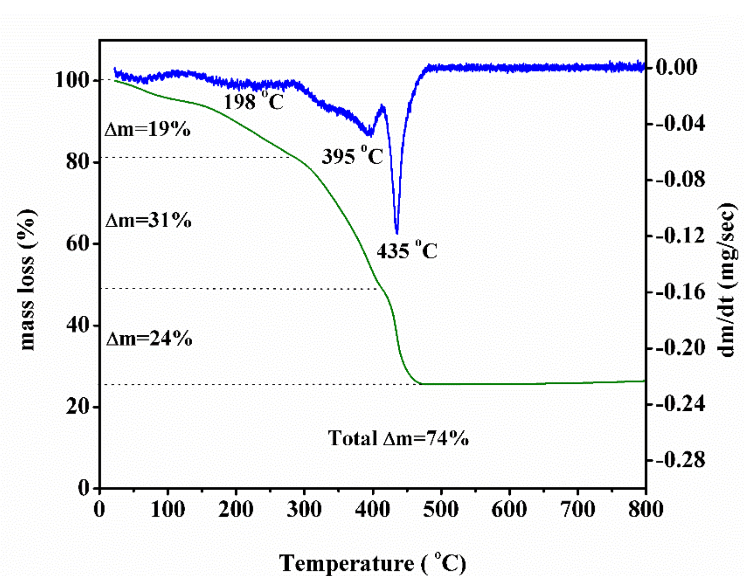
روی سینیتک تشکیل ساختار پروسکایت، انرژی فعال سازی این فرآیند با روش کوتز-ردفرن محاسبه شد[۱۳]:

$$Ln\left(-\frac{\text{Ln}(1-\alpha)}{T^2}\right) = Ln\left\{\frac{AR}{\beta E_a}\left(1-\frac{2RT}{E_a}\right)\right\} - \frac{E_a}{RT} \quad (۳)$$

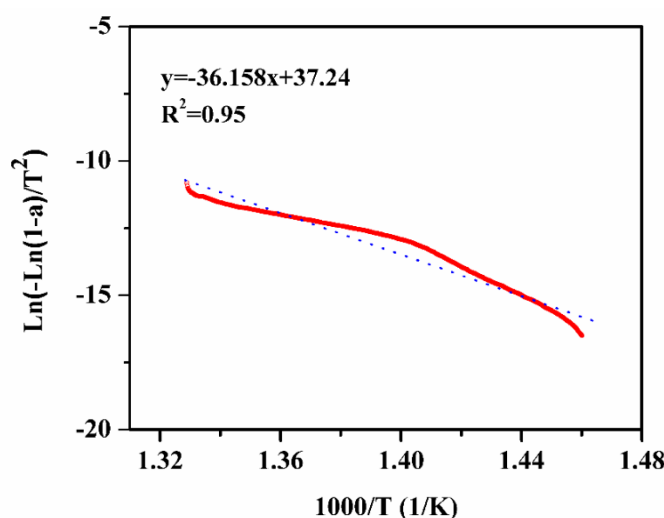
که R و T به ترتیب ثابت جهانی گازها و دما بر حسب کلوین هستند و α از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_F} \quad (۴)$$

در اینجا m_0، m_T و m_F به ترتیب جرم ماده در آغاز واکنش، در دمای T و در پایان واکنش هستند. چنان که در شکل ۲ آورده شده است، می‌توان با رسم طرف چپ رابطه (۳) بر حسب T^{-1} و محاسبه شیب خط برازش شده بر آن، انرژی فعال‌سازی را محاسبه کرد. انرژی فعال‌سازی تشکیل ساختار پروسکایت برای نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب سنتز شده، ۳۰۰ $kJmol^{-1}$ به دست آمد. در پژوهش‌های دیگران، این عدد بین ۲۹۵ تا ۴۹۴ $kJmol^{-1}$ گزارش شده که این تفاوت به علت استفاده از پیش‌ماده‌ها و روش‌های ساخت متفاوت است [۱۴، ۱۵]. نتایج TGA نشان می‌دهد که کمترین دمای تکلیس مورد نیاز برای شکل‌گیری ساختار بلوری حدود ۵۰۰ درجه سانتیگراد است. از این رو، دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد برای تکلیس انتخاب گردید.



شکل۱ نمودار TGA خاکستر تیتانات زیرکونات سرب سنتز شده.



شکل۲ نمودار محاسبه انرژی فعال سازی.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.161]

الگوهای پراش پرتو ایکس نانوپودرهای $Pb_{(1-x)}Ba_xZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$ سنتز شده (با ۰/۰۳ و ۰/۰۰ =x) در شکل ۳ آورده شده است. نتایج مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهد که آنها دارای ساختار بلوری چارگوشی با گروه فضایی P4mm هستند و هیچ قله‌ی پراشی مربوط به فازهای ناخواسته و ناخالصی دیده نشد. قله‌های پراش نمونه‌ها با کارت استاندارد JCPDF با شماره ۰۷۸۴-۳۳-۰۰ همخوانی دارد [۱۵]. چنان که در شکل ۳ دیده می‌شود، قله‌ی پراش اصلی نمونه آلاییده شده به سمت زوایای بزرگتر جابه‌جا شده، که به دلیل تفاوت شعاع یونی کاتیون باریم (۳۵/۱ Å) و کاتیون سرب (۴۹/۱ Å) است[۶]؛ و همچنین از شدت آن نیز کاسته شده که نشان‌دهنده کاهش بلورینگی و وجود بی‌نظمی بیشتر در ساختار است که این‌ها می‌تواند به علت افزایش کرنش شبکه و عیوب ساختاری باشد. در مشخصه‌یابی ساختاری، خطاهای سامان‌مند بسیاری به دلایل مختلف از جمله جابجایی نمونه و جذب نمونه وجود دارد [۱۶]. در این پژوهش از روش کوهن که یک روش برون‌یابی بر اساس روش کمترین مربعات است برای در نظر گرفتن سهم این خطاها در محاسبه ثابت‌های شبکه استفاده شد [۱۵]. برای ساختار بلوری چارگوشی [۱۷]:

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}\right) \quad (۵)$$

که λ طول موج پرتوی ایکس به کار رفته، θ زاویه قله پراش و ℓ و k و h شاخص های میلر آن قله هستند. بیشتر خطاهای سامان‌مند با $\cos^2\theta$ متناسب هستند [۱۶]. با وارد کردن تابع خطا داریم:

$$\sin^2\theta - \frac{\lambda^2(h^2+k^2)}{4a^2} - \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2} = -2K\sin\theta\cos^2\theta \quad (۶)$$

که با بازنویسی آن و وارد کردن متغیرهای جدید می‌شود:

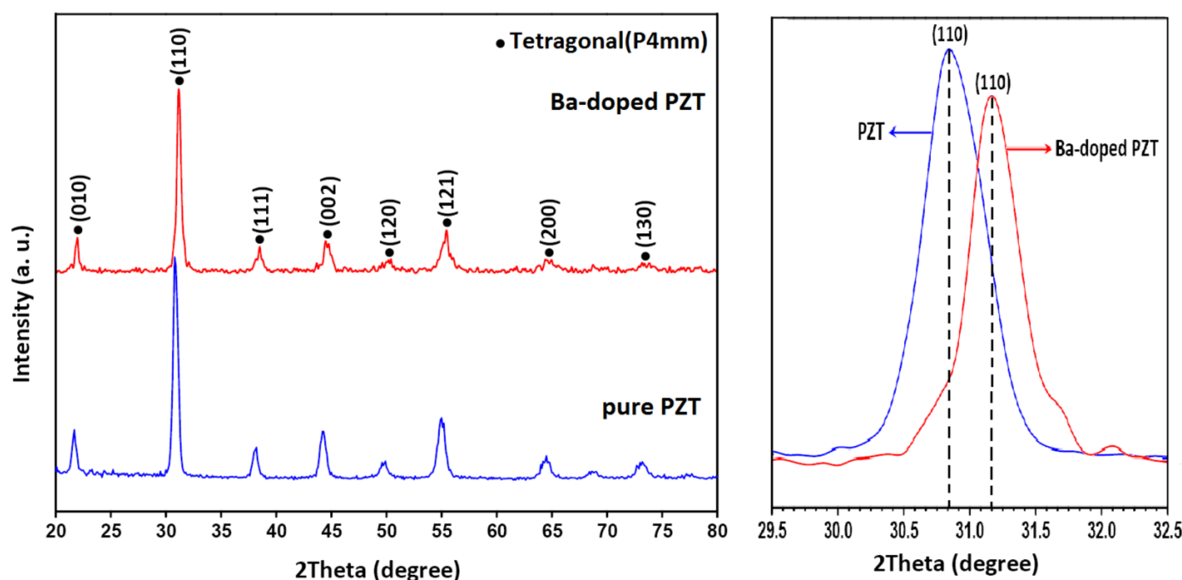
$$\sin^2\theta = A\delta + B\gamma + C\alpha \quad (۷)$$

که در آن

$$C=\frac{\lambda^2}{4a^2},\alpha=h^2+k^2,B=\frac{\lambda^2}{4c^2},\gamma=l^2,A=-2K,\delta=\sin\theta\cos^2\theta \quad (۸)$$

مقادیر A، B و C به روش کمترین مربعات با استفاده از نرم افزار متلب محاسبه و به کمک آن‌ها، ثابت‌های شبکه به دست آمدند (جدول ۱). دو عامل اصلی اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه در پهن شدن قله‌های براگ نقش دارند که با استفاده از روش نمودار اندازه-کرنش (SSP) و رابطه زیر می‌توان هر دو را محاسبه کرد [۳، ۷، ۱۸]:

$$(d_{hkl}\beta\cos\theta)^2 = \frac{K}{D}(d_{hkl}^2\beta\cos\theta) + \varepsilon^2/4 \quad (۹)$$



شکل۳ الگوی پراش پرتو ایکس نانوپودرهای سنتز شده.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.161]

جدول ۱ خلاصه نتایج به دست آمده از مشخصه‌یابی ساختاری نانوذرات سنتز شده.

	2θ (°)	FWHM (°)	hkl	ثابت شبکه a(Å)	c/a	V (Å^3)	D (nm)	$\delta \times 10^{11}$ (1/cm^2)	ε	ρ(g/cm^3)	مرجع
PZT	۳۱٫۰۸۶۲	۰٫۳۹۳۶	۱۱۰	۴٫۰۰۸۷	۱٫۰۱۲	۶۵٫۲۱	۲۱٫۸۵	۲٫۰۹	۰٫۰۲	۸٫۲۹	این پژوهش
Ba آلاییده PZT	۳۱٫۱۹۱۵	۰٫۳۹۳۶	۱۱۰	۴٫۰۱۲۹	۱٫۰۱۵	۶۵٫۶۳	۳۸٫۰۸	۰٫۶۹	۰٫۰۴	۸٫۱۸	این پژوهش
PZT	۳۱٫۱۳	۰٫۲۲۹	۱۱۰	۴٫۰۰۶	۱٫۰۳۱	--	۳۳٫۵۲	--	--	--	[۲۵]
PZT	۳۱٫۰۵	۰٫۴۲۴	۱۱۰	۴٫۰۱۵۷	۱٫۰۳	--	۲۷٫۵۲	--	--	--	[۲۱]

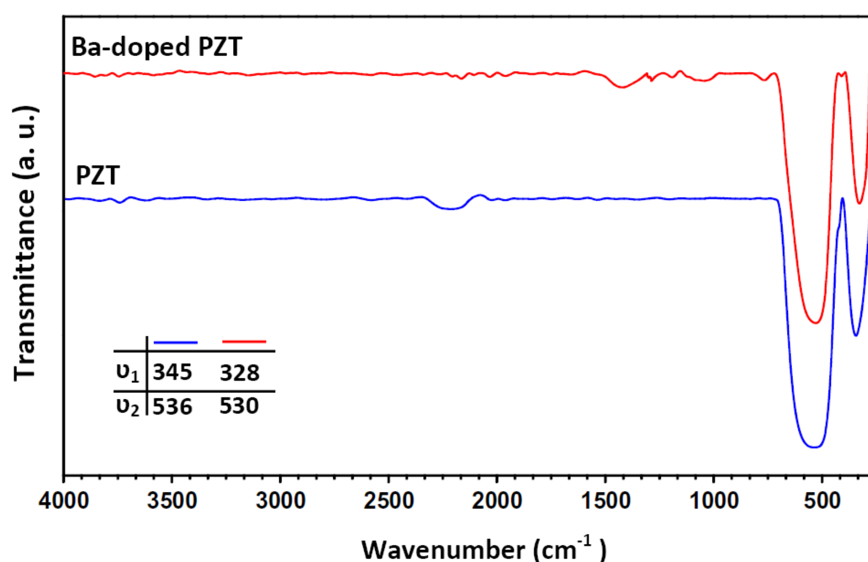
که در آن، D میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها، θ زاویه براگ، β پهنا در نیم ارتفاع بیشینه قله (FWHM) بر حسب رادیان و ε کرنش شبکه هستند. با رسم نمودار $(d_{hkl}\beta\cos\theta)^2$ نسبت به $d_{hkl}^2\beta\cos\theta$ و برازش خطی نقاط، می‌توان میانگین اندازه بلورک‌ها وکرنش شبکه را به ترتیب با استفاده از مقادیر شیب و عرض از مبدا خط برازش شده، محاسبه کرد. نتایج به‌دست آمده در جدول ۱ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، کرنش شبکه و میانگین اندازه بلورک‌ها با افزودن باریم افزایش می‌یابند. همچنین، چگالی دررفتگی (δ) و چگالی نانوذرات سنتز شده براساس داده‌های پرتو ایکس و رابطه‌های زیر محاسبه و در جدول ۱ آورده شدند.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \qquad (۱۰)$$

$$\rho = \frac{nM}{N_a V} \qquad (۱۱)$$

که n تعداد اتم‌ها در یاخته یکه، M جرم مولی نمونه، N_a عدد آووگادرو و V حجم یاخته یکه است [۱۹].

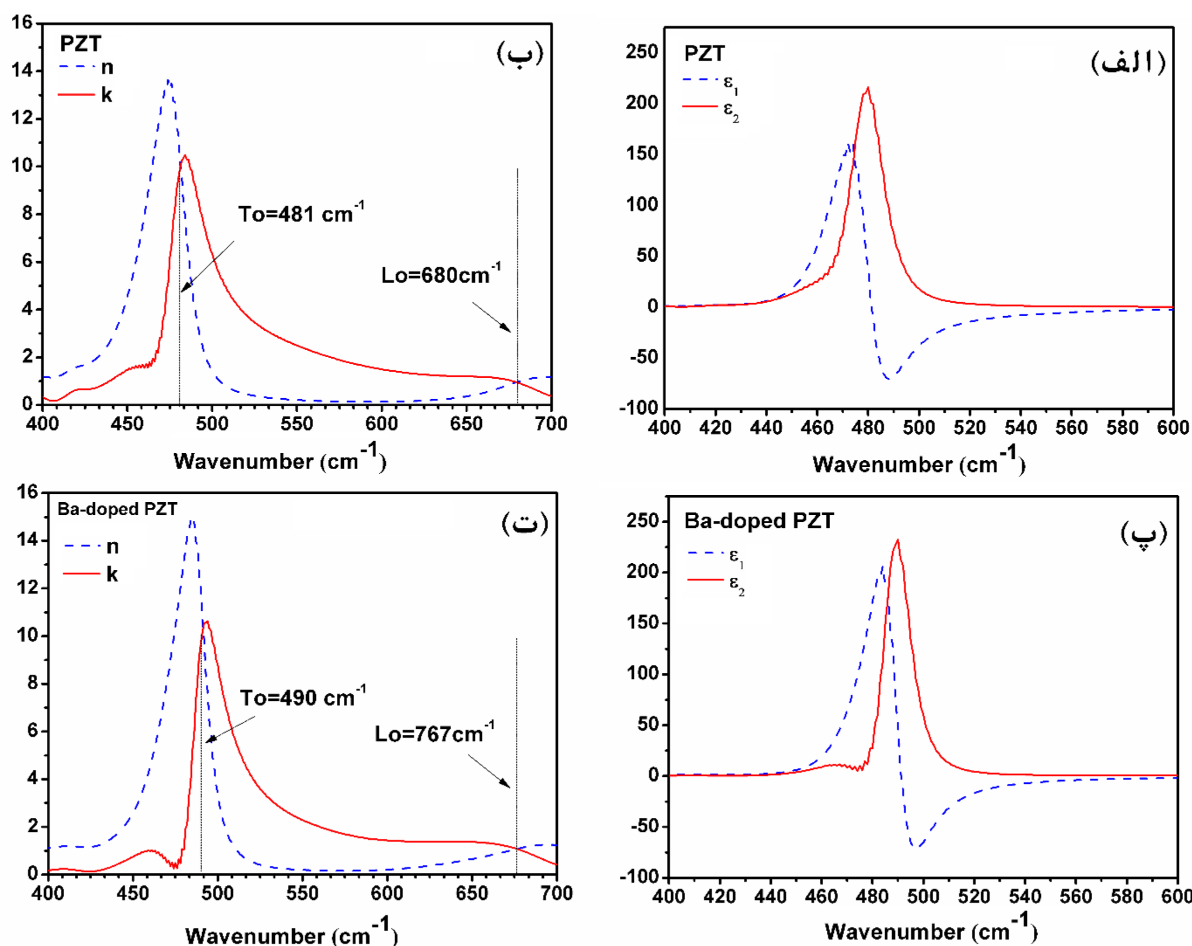
در شکل ۴، بیناب‌های FTIR نمونه‌ها آورده شده است. در بیناب‌های هر دو نمونه، دو کمینه عبور اصلی دیده می‌شود که از مشخصه‌های ساختارهای پروسکایت است [۶، ۷، ۲۰]. این کمینه‌ها به مدهای کششی (υ_1) و خمشی (υ_2) ساختار MO_6 که M اتم زیرکونیوم و یا تیتانیوم است، مربوط می‌شود[۶]. با جایگزینی باریم به جای سرب، این کمینه‌ها جابجا می‌شوند که این به دلیل تفاوت در جرم آن‌هاست. از روش کرامرز-کرونیک برای محاسبه ضرایب اپتیکی نمونه‌ها بر پایه داده‌های FTIR استفاده شد[۷، ۲۰، ۲۱].



شکل۴ بیناب های FTIR نانوپودرهای سنتز شده.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.161]

شکل ۵، نمودارهای محاسبه شده برای بخش‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک (ε_1 و ε_2)، ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) نمونه‌ها در گستره‌ی اعداد موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ cm^{-1} را نشان می‌دهد. تابع دی‌الکتریک نشان دهنده‌ی پاسخ ماده به عوامل خارجی است. قله‌ای که در نمودارهای ε_2 و k وجود دارد، نشان می‌دهد که در آن بسامدها، بیشترین اتلاف در ماده وجود دارد، با افزودن باریم، این قله کمی جابه جا شده است که می‌تواند به علت اختلاف شعاع یونی و تغییر اندازه ذرات باشد. فونون‌های اپتیکی طولی (LO) و عرضی (TO) در توصیف برهمکنش نور با بلور بسیار مهم هستند. چنان که در شکل ۵ دیده می‌شود، منحنی‌های n و k در دو نقطه هم را قطع می‌کنند، نخستین نقطه که در اعداد موج کوچک‌تر قرار دارد مقدار TO و دومین نقطه تقاطع مقدار مد LO را مشخص می‌کند. خلاصه نتایج به‌دست آمده از بیناب-سنجی FTIR در جدول ۲ آورده و با گزارش‌های دیگران مقایسه شده است.



شکل۵ نمودار ضرایب نوری بر حسب عدد موج برای نانوپودرهای (الف و ب) تیتانات زیرکونات سرب خالص و (پ و ت) آلاییده شده با باریم.

جدول ۲ خلاصه نتایج به دست آمده از روابط کرامرز-کرونیک.

	υ_1 (cm^{-1})	υ_2 (cm^{-1})	مد اپتیکی طولی (cm^{-1})	مد اپتیکی عرضی (cm^{-1})	ضریب شکست (n)	مرجع
PZT	۳۵۴	۵۳۶	۶۸۰	۴۸۱	۱/۱۹	این پژوهش
PZT آلاییده Ba	۳۲۸	۵۳۰	۷۶۷	۴۹۰	۱/۱۲	این پژوهش
PZT	--	۵۵۲	۷۷۱	۵۰۱	--	[۲۲]
PZT	--	۵۳۶	۶۷۹	۴۹۷	--	[۲۱]
PZT آلاییده Mn	۳۴۶	۵۴۰	۶۷۶	۴۹۸	--	[۷]

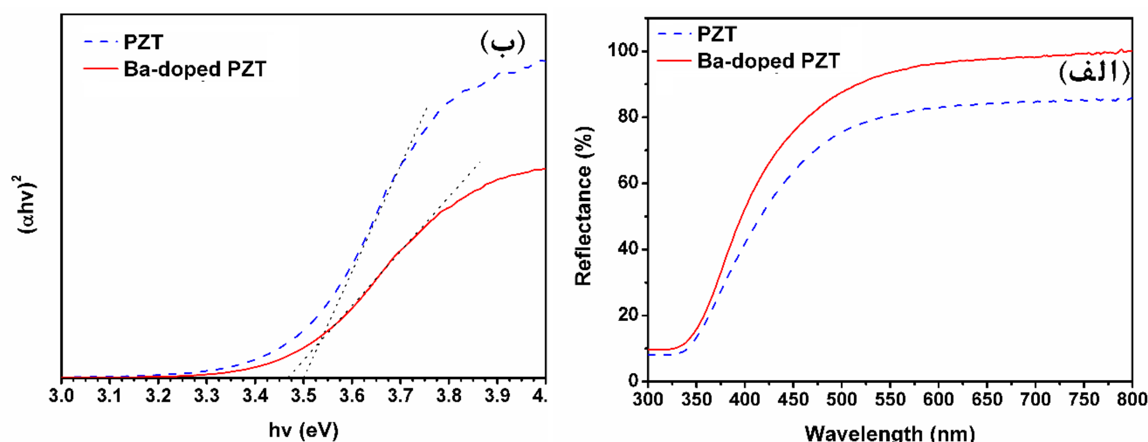
[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.161]

به دلیل پراکندگی بالا در نانوذرات، مناسب‌تر است که از روش بیناب‌سنجی بازتابی پخشی برای بررسی ویژگی‌های نوری و برآورد گاف نوری نانوذرات استفاده کرد. در شکل ۶ الف، بیناب بازتاب نمونه‌ها آورده شده است. برای محاسبه گاف نوری نانوذرات سنتز شده، از روش کوبلکا-مونک و رابطه تاوک استفاده شد.

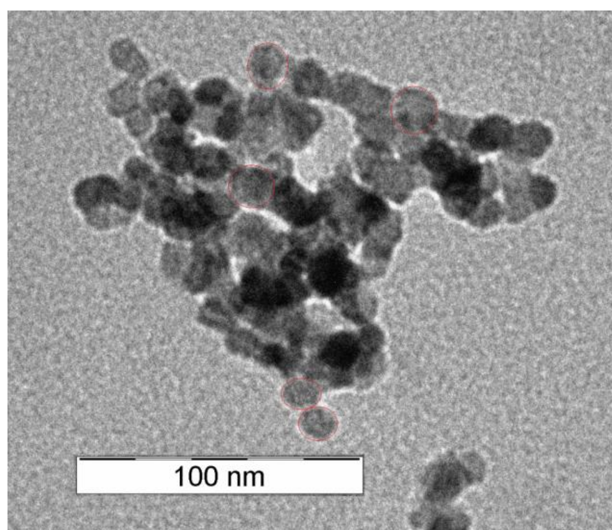
$$(\alpha h\nu)^n = c(h\nu - E_g) \qquad (۱۲)$$

که α ضریب جذب، hν انرژی فوتون فرودی و n برای مواد با گاف مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب ۲ و ۰/۵ است [۲۳، ۲۴]. گاف نوری مستقیم از رسم $(\alpha h\nu)^۲$ نسبت به hν و برون‌یابی بخش خطی نمودار تا $h\nu = ۰$ تعیین شد (شکل ۶ ب). برای تیتانات زیرکونیوم سرب خالص و آلاییده شده با باریم گاف نوری مستقیم به ترتیب ۳/۵۰ و ۳/۴۷ الکترون ولت به دست آمد. که با گزارش‌های دیگران همخوانی خوبی دارد [۷، ۱۱].

به منظور بررسی ریختار نانوذرات سنتز شده، تعیین میانگین اندازه‌ی ذرات و نیز چگونگی توزیع آن‌ها از میکروسکوب الکترونی عبوری استفاده شد. تصویر TEM نمونه تیتانات زیرکونات سرب خالص در شکل ۷ نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، بیشتر ذرات کروی هستند. برای مشاهده بهتر، به کمک دایره‌های قرمز چند ذره مشخص شده است. به طور میانگین اندازه ذرات حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر است. ذرات با اندازه بسیار بزرگ و بسیار کوچک در تصویر TEM نمونه دیده نمی‌شود. به بیان دیگر، اندازه همه ذرات در یک گستره کوچک قرار دارد. این امر می‌تواند شاهدی بر سنتز موفقیت آمیز نمونه‌ها باشد.



شکل۶ (الف) نمودار بازتاب نوری نسبت به طول موج و (ب) $(\alpha h\nu)^۲$ نسبت به hν برای نانوپودرهای سنتز شده.

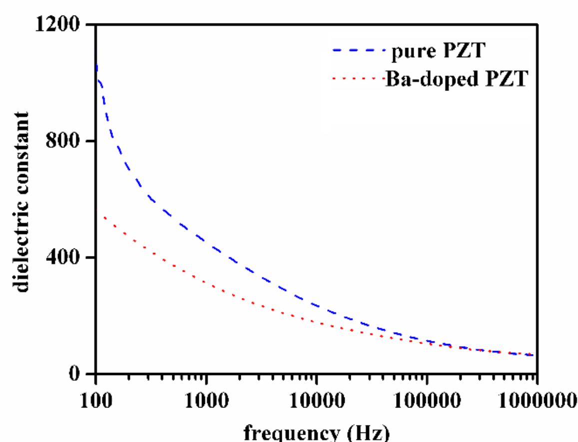


شکل ۷ تصویر TEM نانوپودر تیتانات زیرکونات سرب خالص سنتز شده.

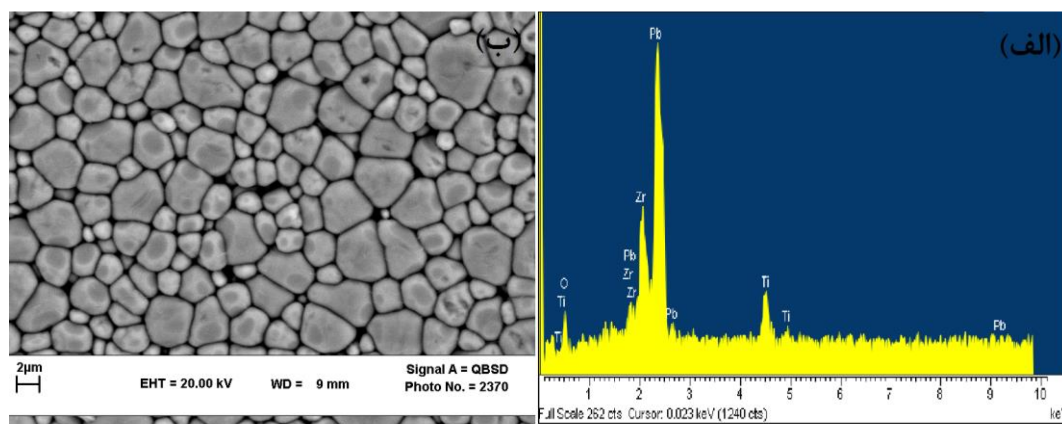
[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.161]

برای اندازه‌گیری‌های الکتریکی، سطوح قرص‌ها نخست با الکل شستشو داده و سپس با چسب نقره الکترودگذاری شد. برای برقراری اتصال بهتر، نمونه‌ها در کوره با دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه گرمادهی شدند. ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها با دستگاه LCR سنج در گستره‌ی بسامدی ۱۰۰ هرتز تا ۱۰۰۰کیلو هرتز اندازه‌گیری شد. شکل ۸ نمودار مقایسه‌ای تغییرات ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها را در دمای اتاق نشان می‌دهد. چنان که دیده می‌شود، ثابت دی‌الکتریک با افزایش بسامد به شدت کاهش یافته و سپس تقریبا ثابت می‌شود. این کاهش به دلیل کاهش اثر قطبیدگی بار فضایی است [۲۵]. بالا بودن ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای پایین به دلیل وجود قطبش بار فضایی در مرز دانه‌هاست. ثابت دی‌الکتریک در بسامدهای ۱۰۰ هرتز و یک کیلوهرتز برای نمونه تیتانات زیرکونات سرب خالص به ترتیب ۱۰۵۰ و ۴۶۵ و همچنین برای نمونه آلاییده شده با باریم به ترتیب ۵۷۰ و ۳۱۰ به دست آمد. سامانتا و همکارانش ثابت دی الکتریک $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ را در بسامد ۱۰۰ هرتز برابر با ۸۲۸ گزارش کرده‌اند[۱۱]. همچنین آلام و همکارانش ثابت دی الکتریک PZT در ۱۰۰ هرتز را، ۳۶۰ به دست آوردند [۱۰]. بالاتر بودن ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها در این پژوهش در مقایسه با گزارش‌های دیگران می‌تواند به دلیل چگالش بهتر آن‌ها باشد.

در شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح قرص تهیه‌شده از نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب خالص به همراه طیف پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) آن آورده شده است. آماده سازی نمونه در کیفیت تصویر بسیار مهم است. که در اینجا، نخست سطح قرص با سمباده‌های با درجه زبری مختلف پرداخت شد و پس از شستشو با الکل، خوردگی گرمایی انجام شد. در شکل ۹، میانگین اندازه دانه‌ها حدود ۲ تا ۳ میکرومتر است و مرز دانه‌ها به خوبی دیده می‌شود. نمودار EDX نمونه نیز وجود عناصر سرب، زیرکونیوم و تیتانیوم را تایید می‌کند.



شکل۸ تغییرات ثابت دی الکتریک نسبت به بسامد برای نمونه‌های تهیه شده.



شکل۹ (الف) نمودار EDX و (ب) تصویر SEM قرص تهیه شده از نانوپودر تیتانات زیرکونات سرب خالص.

برداشت

نانوذرات تیتانات زیرکونات سرب خالص و آلاییده شده با باریم به روش سل-ژل احتراقی با موفقیت سنتز شدند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه‌ها دارای ساختار بلوری چارگوشی هستند و هیچ فاز ناخواسته‌ای وجود ندارد. افزودن باریم به ترکیب باعث جابه‌جایی قله‌های پراش و کاهش شدت آن‌ها شد که می‌تواند نشان‌دهنده کاهش بلورینگی باشد. ثابت-های شبکه با استفاده از روش کوهن و با در نظرگرفتن خطاهای سامان‌مند در مشخصه‌یابی به روش پراش پرتو ایکس محاسبه شد. بیناب‌های تبدیل فوریه فروسرخ نمونه‌ها نیز تشکیل ساختار پروسکایت را تایید کردند. ضریب شکست و مدهای اپتیکی عرضی و طولی نمونه‌ها با استفاده از روابط کرامرز-کرونیک محاسبه گردید. براساس اندازه‌گیری‌های الکتریکی، افزودن باریم منجر به کاهش ثابت دی‌الکتریک شده است. این مواد می‌تواند در ابزارهای اپتوالکترونیکی استفاده شوند.

قدردانی

نویسندگان از عوامل اجرایی مجله بلور شناسی و کانی شناسی ایران تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] Ghasemifard M., Hosseini S., Zak A.K., Khorrami G.H., *"Microstructural and optical characterization of PZT nanopowder prepared at low temperature"*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 41 (2009) 418-422.

[2] Ghasemifard M., Hosseini S., Khorrami G.H., *"Synthesis and structure of PMN–PT ceramic nanopowder free from pyrochlore phase"*, Ceramics International, 35 (2009) 2899-2905.

[3] Khorrami G. H., Kompany A., Khorsand Zak A., *"Structural and optical properties of (K,Na)NbO_3 nanoparticles synthesized by a modified sol–gel method using starch media"*, Advanced Powder Technology, 26 (2015) 113-118.

[4] Khorrami G.H., Kompany A., Zak A.K., *"A facile sol–gel approach to synthesize KNN nanoparticles at low temperature"*, Materials Letters, 110 (2013) 172-175.

[5] Khorrami G.H., Mousavi M., Dowran M., *"Structural and optical properties of KNN nanoparticles synthesized by a sol–gel combustion method"*, Modern Physics Letters B, 31 (2017) 1750175.

[6] Omran K., Mostafa M., Abd El-sade M., Hemeda O., Ubic R., *"Effects of Ca doping on structural and optical properties of PZT nanopowders"*, Results in Physics, 19 (2020) 103580.

[7] Khorrami G.H., Zak A.K., Kompany A., *"Optical and structural properties of X-doped (X= Mn, Mg, and Zn) PZT nanoparticles by Kramers–Kronig and size strain plot methods"*, Ceramics International, 38 (2012) 5683-5690.

[8] Khorrami G.H., Zak A.K., Banihashemian S., *"Magnetic and dielectric properties on sol–gel combustion synthesis of Pb ($Zr_{0.52}$, $Ti_{0.43}X_{0.05}$) O_3 (X= Fe, Ni, and Co) nanoparticles"*, Advanced Powder Technology, 25 (2014) 1319-1324.

[9] Roy-Chowdhury P., Deshpande S.B., *"Effect of dopants on the microstructure and lattice parameters of lead zirconate-titanate ceramics"*, Journal of materials science, 22 (1987) 2209-2215.

[10] Alam I., Sa K., Das S., Subramanyam B.V.R.S., Raiguru J., Samanta J., Kumar J., Mahanandia P., *"Dielectric Behavior of PZT/Graphene Oxide Composites"*, physica status solidi (a), 216 (2019) 1900108.

[11] Samanta S., Sankaranarayanan V., Sethupathi K., *"Band gap, piezoelectricity and temperature dependence of differential permittivity and energy storage density of PZT with different Zr/Ti ratios"*, Vacuum, 156 (2018) 456-462.

[12] Longo V., Silva V., De Figueiredo A., Franco R., Vila C., Cilense M., Varela J.A., Longo J.A., Andres J., *"Photoluminescence in quasi-amorphous $Pb_{0.8}X_{0.2}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ (X= Ca, Sr and Ba) powders: An optical and structural study*, Chemical Physics Letters, 475 (2009) 96-100.

[13] Naqvi S.R., Tariq R., Hameed Z., Ali I., Naqvi M., Chen W.-H., Ceylan S., Rashid H., Ahmad J., Taqvi S.A., Shahbaz M., *"Pyrolysis of high ash sewage sludge: Kinetics and thermodynamic analysis using Coats-Redfern method,* Renewable Energy, 131 (2019) 854-860.

[14] Babushkin O., Lindbäck T., Brooks K., Setter N., *"PZT phase formation monitored by high-temperature X-ray diffractometry"*, Journal of the European Ceramic Society, 17 (1997) 813-818.

[15] Khajelakzay M., Taheri-Nassaj E., *"Crystallization kinetics and growth mechanism of Pb ($Zr_{0.52}$, $Ti_{0.48}$) O_3 nanopowders,* Applied Physics A, 116 (2014) 179-183.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.161]

PZT nanotubes fabricated by sol–gel method and porous anodic alumina with high aspect ratio, International Journal of Modern Physics B, 32 (2018) 185009.

[22] Khorrami G.H., Kompany A., Zak A.K., *"Structural and optical properties of KNN nanocubes synthesized by a green route using gelatin*", Functional Materials Letters, 8 (2015) 1550030.

[23] Mirsalari, Tahanpesar, Sanaeishoar, *"Influence of temperature on green synthesis of cobalt oxide nanoparticles by sol-gel method and investigation of its structural and optical properties*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 30 (2022) 535-542.

[24] Rayssi C., Kossi S.E., Dhahri S.E., Khirouni K., *"Frequency and temperature-dependence of dielectric permittivity and electric modulus studies of the solid solution* $Ca_{0.85} Er_{0.1} Ti_{1-x} Co_{4x/3} O_3$ $(0\leq x\leq 0.1)$", Rsc Advances, 8 (2018) 17139-17150.

[25] Pakizeh E., *"Optical response and structural properties of Fe-doped Pb* $(Zr_{0.52}Ti_{0.48}) O_3$ *nanopowders*", Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31 (2020) 4872-4881.

[16] de Campos M.F., Damasceno J.C., Machado R., Achete C.A.,*" Uncertainty estimation of lattice parameters measured by X-Ray diffraction, XVIII IMEKO WORLD CONGRESS Metrology for a Sustainable Development September*", (2006) 17-22.

[17] *"Study of structural, optical, and sensory ethanol properties of tin oxide nanoparticles synthesized by microwave method*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 29 (2021) 677-688.

[18] Khorrami g., Mousavi M., *"Effect of gelatin on structural properties of lead-free piezoelectric* $(K_{0.5}Na_{0.5}) NbO_3$ *nanopowders synthesized by a modified sol-gel route in gelatin media*", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy, 25 (2017) 647-654.

[19] Ungar T., *"Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening*", Scripta Materialia, 51 (2004) 777-781.

[20] Pakizeh E., Moradi M., *"Effect of particle size on the optical properties of lead zirconate titanate nanopowders*", Journal of the American Ceramic Society, 101 (2018) 335-345.

[21] Pakizeh E., Moradi M., *"Kramers–Kronig method for determination of optical properties of*

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.161]